

66-

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02619812 \*\*Image available\*\*  
SUPERCONDUCTIVE MATERIAL

PUB. NO.: 63-236712 [JP 63236712 A]  
PUBLISHED: October 03, 1988 (19881003)  
INVENTOR(s): FUEKI KAZUO  
APPLICANT(s): FUEKI KAZUO [000000] (An Individual), JP (Japan)  
TOA NENRYO KOGYO KK [352374] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 62-069954 [JP 8769954]  
FILED: March 24, 1987 (19870324)  
INTL CLASS: [4] C01G-003/00; C04B-035/00; H01B-012/00  
JAPIO CLASS: 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 13.3  
(INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 41.5 (MATERIALS  
-- Electric Wires & Cables)  
JAPIO KEYWORD: R006 (SUPERCONDUCTIVITY)  
JOURNAL: Section: C, Section No. 563, Vol. 13, No. 39, Pg. 60, January  
27, 1989 (19890127)

### ABSTRACT

PURPOSE: To provide a superconducting material composed of a specific composition having an oxygen-deficient perovskite crystal structure and having relatively high critical temperature and high critical magnetic field and electrical current.

CONSTITUTION: The objective superconducting material having oxygen-deficient perovskite crystal structure is composed of a composition of formula (M is at least one kind of non-magnetic rare earth metal selected from Y, Sc, La and Lu; N is at least one kind of magnetic metal selected from Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd and Sm; x is 1-3; y and z are 0.01-5; u is 0-3), stable by heating at about 900 deg.C in air, has a critical current density of about 10<sup>(sup 5)</sup>-10<sup>(sup 6)</sup>A/cm<sup>(sup 2)</sup> and can be produced by combining a non-magnetic rare earth metal and a magnetic rare earth metal.

## ⑯ 公開特許公報 (A) 昭63-236712

⑯ Int. Cl.

C 01 G 3/00  
C 04 B 35/00  
H 01 B 12/00

識別記号

Z A A  
Z A A  
Z A A

府内整理番号

7202-4G  
7412-4G  
7227-5E

⑯ 公開 昭和63年(1988)10月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑯ 発明の名称 超伝導性材料

⑯ 特願 昭62-69954

⑯ 出願 昭62(1987)3月24日

⑯ 発明者 笛木 和雄 東京都世田谷区砧5-1-3-605

⑯ 出願人 笛木 和雄 東京都世田谷区砧5-1-3-605

⑯ 出願人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

⑯ 代理人 弁理士 滝田 清暉

## 明細書

## 1. 発明の名称

超伝導性材料

## 2. 特許請求の範囲

一般式  $B_{ax}M_yN_zCu_3O_g-u$  の組成物から成り、酸素欠損ペロブスカイト型結晶構造を有することを特徴とする超伝導性材料 (式中 M は Y、Sc、La 及び Lu の群から選択される少なくとも 1 種の非磁性希土類金属、N は Yb、Tm、Er、Ho、Dy、Gd 及び Sm の群から選択される少なくとも 1 種の磁性金属であり、x は 1~3、y 及び z は各々 0.01~1.5、u は 0~3 である)。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〈産業上の利用分野〉

本発明は、超伝導性材料に関し、特に、比較的高温に臨界温度を有する超伝導性材料に関する。〈従来の技術〉

これまでに知られている超伝導体は、極低温の液体ヘリウム (沸点 4.2 K) による冷却が不可

欠であり、このため冷却コストが膨大になり、ひいては、作り出す超伝導体の規模も小さくなるという欠点があった。又、ヘリウムの資源的偏在が超伝導体の広範な普及を阻害していた。

しかしながら、極く最近、超伝導の臨界温度  $T_c$  (転移開始温度) が液体窒素温度 (沸点 77 K) を越える超伝導体が報告されている。例えば、米国ヒューストン大学 C.W.Chu のグループは、臨界温度が 9.4 K のバリウム-イットリウム-銅-酸素系の酸化物を見い出したことを報告している (Phys. Rev. Letter, vol. 58, P. 908-909, 1987)。

又、東京大学の北沢らのグループはバリウム-イッテルビウム-銅-酸素系の酸化物において、臨界温度が 9.5 K のものを報告しており、同じく東京大学の高木らのグループはバリウム-エルビウム-銅-酸素系の酸化物において、9.5 K の臨界温度を報告している (いずれも、Jap. Journal of Appl. Phys., vol. 26, 4月号, 1987)。

更に、上記 3 種の酸化物の第 2 成分をスカンジウム、ルテチウム、ツリウム、ホルミウム、ディ

スプロシウム、ガドリニウム等で置換した酸化物においても、90K程度の臨界温度が報告されている。

これら各種の超伝導体はすべて一般式：

$Ba_x My Cu_3 O_y - z$  で表される。

但し、MはY、Yb、Er、Sc、Lu、Tm、Ho、Dy及びGdより選ばれた一種の元素であり、xは1~3、好みしくは約2、yは0.5~1.5、好みしくは約1で表される酸素欠損ペロブスカイト型結晶構造を有している。又、これらの各種の超伝導体のうち、MのYb、Tm、Er、Ho、Dy及びGdはすべて強い磁場のもとで磁性を有するイオンとして酸化物中に存在している。

ところで、これまでの超伝導体の数年の研究において、超伝導体に磁性不純物を固溶させることにより、臨界磁場や臨界電流が向上することが知られている（例えば、F. Fischerら、Appl. Phys., vol. 16, p.1, 1978等を参照）。

一般に第2種超伝導体において、磁性不純物の

添加により臨界磁場や臨界電流が向上する理由は、第2種超伝導体の中を貫通している量子化された磁束（ボルテックス）が、固溶された磁性不純物によりエネルギー的に安定化されビン止めのために、外部磁場等が加わっても、磁束の移動、即ち超伝導状態の局所的破壊が起りにくくなるからであると説明される。

#### （発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、これまで知られていたシュブレル化合物等のすべての超伝導体においては、磁性不純物の添加により臨界温度が大きく低下してしまうという問題があった。それに対して最近、酸素欠損ペロブスカイト型結晶構造を有する超伝導体は、磁性を有するイオンが多量に超伝導体に含まれるにもかかわらず超伝導の臨界温度が低下せず、極めて良好である事が見い出された。

そこで、本発明者等は前記一般式中の金属Mについて種々検討した結果、Mとして非磁性の希土類金属及びNとして磁性を有する希土類金属を組み合わせることができ、これによって素材の選択

の幅を大きく広げができるのみならず、臨界磁場及び臨界電流を改善することができることを見い出し本発明に到達した。

従って本発明の第1の目的は、比較的高温の臨界温度と、高い臨界磁場及び高い臨界電流値を有する超伝導材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、比較的高温の臨界温度を有する超伝導体の素材を容易に選択するための方法を提供することにある。

#### （問題を解決するための手段）

本発明の上記の諸目的は、一般式：

$Ba_x My N_z Cu_3 O_y - z$

の組成物からなり、酸素欠損ペロブスカイト型結晶構造を有することを特徴とする超伝導性材料によって達成された。ここでMはY（イットリウム）、Sc（スカンジウム）、La（ランタン）、及びLu（ルテチウム）の群から選択された少なくとも1種の非磁性希土類金属、NはYb（イッテルビウム）、Tm（ツリウム）、Er（エルビウム）、Ho（ホルミウム）、Dy（ディスプロ

シウム）、Gd（ガドリニウム）及びSm（サマリウム）の群から選択された少なくとも1種の磁性希土類金属、xは1~3、y及びzは0.01~1.5、zは0~3であり、xは2程度、y+zは1程度であることが好みしい。

本発明の酸化物においては、大部分のCuは2価の状態で存在し、M及びNは略3価、Baは2価であるので、Oの数は約6.5となるが、前記組成物を結晶化させる際の焼成温度や雰囲気によっては、Cuの一部が3価の状態になったものが共存する場合があり、その場合、全体として、Oの数は、6.5より若干高めに達れることになるが、本発明においてはかかる場合を除外するものではなく、 $Ba_2 My N_1 - y Cu_3 O_6.5$ に近い組成が大部分を占めていれば足りる。又、本発明においては、目的の達成に悪影響を与えない限り、前記組成物以外の組成物及びノアス金属が共存する場合をも除外するものではない。

又、磁気的な効果のために、電子素子としても、特異な素子物性を示すと考えられる。

## (発明の効果)

本発明の超伝導材料は、液体窒素温度で超伝導状態を実現できるのみならず、臨界電流も大きく、更に、空气中で900°C程度の高温まで加熱しても安定である。又、組成を調整することにより、臨界電流密度  $I_c$  を  $105 \sim 106 \text{ A/cm}^2$  程度にすることが十分可能であるので、本発明は産業上極めて有意義である。

## 実施例1.

本発明に係る一般式  $B_{a_x}M_yN_zCu_3O_9 - u$  の  $M$  を  $Y$ 、 $N$  を  $Yb$  とし、公知の方法により  $x : y : z = 2 : 0.8 : 0.2$  のバリウム-イットリウム-イッテルビウム-銅-酸素系組成物を調製した。

上記組成物の調製は、計算量の試薬特級  $BaC_0.3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$  及び  $CuO$  の各粉末にエタノールを加えてメノウ乳鉢中で、湿式混合し、ルツボに入れて900°Cで12時間予備焼成し、炉から取り出した後再び粉砕し、約1.00  $0 \text{ kg/cm}^2$  の圧力でプレスしてペレットとし、

900°Cの炉中で5時間焼結することにより行った。

得られた焼結物は、X線回折により酸素欠損ペロブスカイト型結晶構造を有することが確認された。

この焼結物について、超伝導臨界温度  $T_c$ 、転移温度幅  $\Delta T_c$ （電気抵抗率が  $T_c$  近傍の通常の値からゼロ抵抗迄変化する時の変化率が90%及び10%になる時の温度間隔）及び臨界電流密度  $I_c$  を測定した結果を第1表に示す。

第1表

	$x$	$y$	$z$	$T_c$	$\Delta T_c$	$I_c$ (77K)
本発明	2	0.8	0.2	94K	3K	5500 $\text{A/cm}^2$
比較1	2	1	0	94K	4K	2000 $\text{A/cm}^2$
比較2	2	0	1	95K	2K	3200 $\text{A/cm}^2$

## 比較例1及び2.

実施例1と同様にして、 $x : y : z = 2 : 1 : 0$  のバリウム-イットリウム-銅-酸素系組成物及び、 $x : y : z = 2 : 0 : 1$  のバリウム-イットリウム-銅-酸素系組成物を調製した。

各試料、比較1及び比較2について超伝導型臨界温度  $T_c$ 、転移温度幅  $\Delta T_c$  及び臨界電流密度  $I_c$  を測定した結果は表1の通りである。

## 実施例2.

前記本発明に係る一般式において  $M$  を  $La$ 、 $N$  を  $Er$  とし、 $x : y : z = 2 : 0.5 : 0.5$  のバリウム-ランタン-エリビウム-銅-酸素系組成物を調製した。

上記組成物の調製は、計算量の試薬特級  $BaC_0.3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Er_2O_3$  及び  $CuO$  の各粉末にエタノールを加えてメノウ乳鉢中で、湿式混合し、ルツボに入れて950°Cで12時間予備焼成し、炉から取り出した後再び粉砕し、約1.00  $0 \text{ kg/cm}^2$  の圧力でプレスしてペレットとし、950°Cの炉中で5時間焼結することによっ

て行った。

得られた焼結物は、X線回折により酸素欠損ペロブスカイト型結晶構造を有することが確認された。

この焼成物について、超伝導臨界温度  $T_c$ 、転移温度幅  $\Delta T_c$ 、臨界電流密度  $I_c$  を測定した結果を第2表に示す。

第2表

	$x$	$y$	$z$	$T_c$	$\Delta T_c$	$I_c$ (77K)
本発明	2	0.5	0.5	92K	4K	3500 $\text{A/cm}^2$
比較3	2	1	0	32K	5K	600 * $\text{A/cm}^2$
比較4	2	0	1	94K	2K	2600 $\text{A/cm}^2$

\* : 4.2K

## 比較例3及び4.

実施例2と同様にして、 $x : y : z = 2 : 1 : 0$  のバリウム-ランタン-銅-酸素系組成物及び、 $x : y : z = 2 : 0 : 1$  のバリウム-エルビウム-銅-酸素系組成物で調製した。

手続補正書

昭和62年12月6日

よ  
各々の試料比較3おもび4について、超伝導臨界温度 $T_c$ 、転移温度幅 $\Delta T_c$ 、臨界電流密度 $I_c$ を測定した結果を第2表に示す。

表1及び表2の結果は、本発明の超伝導性材料が従来のものに比し極めて大きな臨界電流密度を実現することができたことを実証するものである。

特許出願人 苗木和雄  
同 東亜燃料工業株式会社

代理人 弁理士 滝田清輝

牛尾吉午<sup>二</sup>長官 小川邦夫<sup>一</sup>殿

1. 事件の表示

昭和62年 特許願 第069954号

2. 発明の名称

超伝導性材料

3. 指正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都世田谷区砧5-1-3-605

氏名 苗木和雄(他1名)

4. 代理人

住所 〒160 東京都新宿区歌舞伎町2丁目41番8号  
植木ビル 8階

電話(208) 847-1144

氏名 (8763) 弁理士 滝田清輝

5. 指正命令の日付 自発

6. 指正の対象 明細書の「2. 特許請求の範囲」の欄及び  
「3. 発明の詳細な説明」の欄

7. 指正によって増加した発明の数 0

8. 指正の内容 別紙の通り

特許庁  
52.12.7

1. 「2. 特許請求の範囲」の欄を次の如く指正する。

一般式  $B_{ax}M_{y}N_{z}Cu_3O_9-u$  の組成物から成り、酸素欠損ペロブスカイト型結晶構造を有することを特徴とする超伝導性材料(式中MはY、Sc、La及びLuの群から選択される少なくとも1種の非磁性希土類金属、NはYb、Tm、Er、Ho、Dy、Gd及びSmの群から選択され少なくとも1種の磁性金属であり、xは1~3、y及びzは各々0.01~1.5、uは0~3である)。

2. 「3. 発明の詳細な説明」の欄を次の如く指正する。

1) 第5頁第17行目、及び第6頁第2行目に「選択された...」とあるのを、それぞれ「選択される...」と訂正する。

2) 第6頁第3行目~第5行目に「y及びzは0.01~1.5、uは0~3であり、xは2程度、y+zは1程度であることが好ましい。」とあるのを、「y及びzは各々0.01~1.5、uは0~3である。好ましくは、xは2程度、y+zは1程度である。」と指正する。

3) 第7頁第2行目に「超伝導材料」とあるのを「超伝導性材料」と訂正する。

4) 第8頁「第1表」中にある「比較1」を「比較例1」、「比較2」を「比較例2」とそれぞれ訂正する。

5) 第9頁第2行目~3行目に「酸素系組成物及び...」とあるのを、「酸素系組成物(比較例1)及び...」と訂正する。

6) 第9頁第5行目に「酸素系組成物」とあるの

を「酸素系組成物(比較例2)」と訂正する。

7) 第9頁第6行目にある「、比較1及び比較2」を削除する。

8) 第9頁第8行目に「表1」とあるのを「第1表」と訂正する。

9) 第9頁第10行目にある「前記本発明に係る一般式」の後に「 $B_{a} \times M_{y} N_{z} C_{u} 3 O_{9-u}$ 」を挿入する。

10) 第9頁第12行目に「エリビウム」とあるのを「エルビウム」と訂正する。

11) 第10頁「第2表」中にある「比較3」を「比較例3」、「比較4」を「比較例4」とそれぞれ訂正する。

12) 第10頁第18行目に「酸素系組成物及び、・・・」とあるのを「酸素系組成物(比較例3)及び、・・・」と訂正する。

13) 第10頁第20行目に「酸素系組成物で・・・」とあるのを「酸素系組成物(比較例4)を、・・・」と訂正する。

14) 第11頁を別紙のものと差し替える。

以上の通り補正致します。

比較例3及び比較例4の各々の試料について超伝導臨界温度 $T_c$ 、転移溫度幅 $\Delta T_c$ 、臨界電流密度 $I_c$ を測定した結果を第2表に示す。

第1表及び第2表の結果は、本発明の超伝導性材料が従来のものに比し極めて大きな臨界電流密度を実現することができたことを実証するものである。

特許出願人 笹木和雄  
同 東亜燃料工業株式会社

代理人 弁理士 渡田清輝